

10/088489  
PCT/JP00/06504

22.09.00

JP00/06504  
日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 06 OCT 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 9月27日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第272610号

出願人

Applicant(s):

シチズン時計株式会社

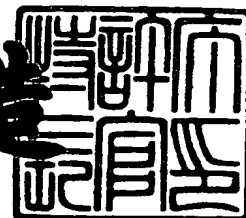
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3061003

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-24829

【提出日】 平成11年 9月27日

【あて先】 特許庁長官・近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 C23G 18/54

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県所沢市大字下富字武野 8 4 0 番地 シチズン時計  
株式会社技術研究所内

【氏名】 中村 哲浩

【特許出願人】

【識別番号】 000001960

【氏名又は名称】 シチズン時計株式会社

【代表者】 春田 博

【電話番号】 03 3342 1231

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003517

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無電解メッキ方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 無電解メッキ膜が析出可能な金属部材を無電解メッキが行えない金属の一部に形成もしくは接触させる工程と、この金属部材を備える金属を無電解メッキ浴に浸漬する工程とを有する無電解メッキ方法。

【請求項 2】 無電解メッキ膜が析出可能な金属部材を無電界メッキが行えない金属の一部に形成もしくは接触させる工程と、この金属部材を備える金属を無電解メッキ浴に浸漬し、無電解メッキ膜を形成する工程と、金属部材と金属部材上の無電解メッキ膜とを金属より除去する工程と、金属部材が除去された金属を無電解メッキ浴に浸漬する工程とを有する無電解メッキ方法。

【請求項 3】 無電界メッキが行えない金属は複数よりなることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の無電解メッキ方法。

【請求項 4】 無電界メッキが行えない金属は絶縁物を介して配列し、無電界メッキが行えない金属の表面にのみ無電解メッキ膜を形成することを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の無電解メッキ方法。

【請求項 5】 無電界メッキが行えない金属を洗浄する洗浄工程を有することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の無電解メッキ方法。

【請求項 6】 無電解メッキが行えない金属が熱電半導体である請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の無電解メッキ方法。

【請求項 7】 熱電半導体は p 型と n 型の複数の熱電半導体であることを特徴とする請求項 6 に記載の無電解メッキ方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は無電解メッキ方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来技術】

従来の熱電素子の構造について図 9 を用いて説明する。図 9 に記載するように

p型とn型の熱電半導体1を交互に配置し、基板7上に形成した銅や金などからなる配線6と、表面に導電膜3を設けた熱電半導体1をハンダや導電接着剤などの接続材料5により電氣的に連結している。p型とn型の熱電半導体1の間にはエポキシ樹脂4を設けてあり、熱電半導体1間の絶縁を保っている。

#### 【0003】

熱電半導体1と配線6を導通させる接続材料5としてハンダを用いた場合、ハンダのスズ成分が熱電半導体1内に拡散して性能を劣化させるのを防止する目的と、ハンダの濡れ性を確保する目的で配線6と接続する熱電半導体1の面には導電膜3を形成する必要がある。また、導電接着剤を用いて熱電半導体1と配線6を導通させる場合にも、熱電半導体1と導電接着剤の接触抵抗が大きいと、導電接着剤との接触抵抗が低い導電膜3を形成しておく必要がある。

#### 【0004】

一般的に導電膜を熱電半導体上に形成するにはメッキが行われている。メッキを行う場合には自己触媒型の無電解メッキ浴を用いる無電解メッキ方法が、生産性の面で有利であるが、ピスマスーテルル系またはアンチモンーテルル系の金属間化合物からなる熱電半導体には、無電解メッキを行うことができない。このような無電界メッキが行えない金属に無電界メッキ膜を形成するためには、通常電解メッキによる方法が行われていた。

#### 【0005】

また、このような無電解メッキが行えない金属を無電界メッキするために、特開平11-186619号公報には、熱電半導体に白金やパラジウムなどの触媒核を付与し、無電解メッキを行う方法が記載されている。

#### 【0006】

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、電解メッキにより導電膜を形成する方法では熱電半導体に給電しなくてはならないが、熱電半導体の抵抗電圧降下により給電点から距離が離れるに従い、電解メッキ膜が薄くなる。このためメッキ膜の厚さがばらつき、ハンダに含まれるスズを拡散防止する効果が低下し、ハンダの濡れ性にも悪影響を与える。

【0 0 0 7】

また、特開平 1 1 - 1 8 6 6 1 9 号公報に記載される触媒核を付与した後、無電解メッキを行う方法は、一般的にプラスチック上に導電膜を形成する際に用いられる方法であり、触媒核は熱電半導体以外の部分にも吸着してしまう。当然、無電解メッキ浴に浸漬した場合、導電膜が形成される部分に選択性はなく、不必要な部分にも導電膜が形成されてしまう。

【0 0 0 8】

上記課題により、熱電素子中の無電界メッキが行えない金属で形成されている熱電半導体に対して、選択的に導電膜を形成することは非常に困難であり、特に小型熱電素子を生産する上での大きな課題である。

【0 0 0 9】

本発明の目的は無電解メッキが行えない金属に無電解メッキ膜を形成することであり、さらには無電解メッキが行えない金属の一種を用いた熱電半導体に、無電解メッキ膜を形成し、熱電素子の生産性を向上させるとともに、信頼性の高い熱電素子を提供することにある。

【0 0 1 0】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明では、下記記載の構成を採用する。

【0 0 1 1】

本発明の無電解メッキ方法は、無電解メッキ膜が析出可能な金属部材を無電解メッキが行えない金属の一部に形成もしくは接触させる工程と、この金属部材を備える金属を無電解メッキ浴に浸漬する工程とを有することを特徴としている。

【0 0 1 2】

本発明の無電解メッキ方法は、無電解メッキ膜が析出可能な金属部材を無電界メッキが行えない金属の一部に形成もしくは接触させる工程と、この金属部材を備える金属を無電解メッキ浴に浸漬し、無電解メッキ膜を無電界メッキが行えない金属に形成する工程と、金属部材と金属部材上の無電解メッキ膜とを、無電解メッキが行えない金属より除去する工程と、金属部材と金属部材上の無電解メッキ膜とを除去した、無電解メッキが行えない金属を、再度無電解メッキ浴に浸漬

する工程とを有することを特徴としている。

【0013】

ここで、無電解メッキが行えない金属が複数の種類であってもよい。

【0014】

また本発明の無電解メッキ方法は、無電解メッキが行えない金属が絶縁物を介して交互に配列し、無電解メッキが行えない金属の表面にのみ、無電解メッキ膜を形成することを特徴としている。

【0015】

さらに本発明の無電解メッキ方法は、無電解メッキが行えない金属を各工程の前後、あるいは工程終了後に洗浄する洗浄工程を有することを特徴としている。

【0016】

本発明の無電解メッキ方法に用いられる無電解メッキが行えない金属として、熱電半導体等が挙げられる。

【0017】

特に熱電半導体が p 型と n 型の複数の熱電半導体であることを特徴としている。

【0018】

【発明の実施の形態】

【0019】

以下、図面を用いて、無電解メッキが行えない金属として熱電半導体を例に挙げ、本発明の無電解メッキ方法について説明する。

【0020】

図 1 は本発明の無電解メッキにおける被メッキ体である熱電半導体 1 を示している。熱電半導体 1 としては、一般的に用いられるビスマス—テルル系、アンチモン—テルル系、ビスマス—テルル—アシチモツ系、ビスマス—テルル—セレン系などを用いることができるが、鉛—ゲルマニウム系、シリコン—ゲルマニウム系などの熱電半導体 1 を用いてもよく、特に制限されるものではない。

【0021】

まず、熱電半導体 1 上の一部に真空蒸着法またはスパッタリング法などで、図

1 に記載するように導電膜が析出可能な金属部材 2 を形成する。このとき形成する金属部材 2 は、無電解メッキ液の析出反応が起こる金属であればよい。例えば無電解ニッケルメッキを行う場合であれば、パラジウム、白金、ニッケルなどの金属部材 2 を形成もしくは接触させる。

#### 【0 0 2 2】

その後、金属部材 2 を形成した熱電半導体 1 を無電解メッキ浴に浸漬することで、図 2 に示すように熱電半導体 1 全面に導電膜 3 を得ることができる。無電解メッキで形成する導電膜 3 はスズや銅などの熱電半導体への拡散を、防止する効果の高いニッケルであることが望ましいが、特に制限されるものではない。

#### 【0 0 2 3】

熱電半導体 1 の一部に導電膜のような無電解メッキ膜が析出可能な金属を接触させておき、無電解メッキ浴に浸漬することでも同様の効果が得られ、熱電半導体 1 全面に導電膜を得ることができる。

#### 【0 0 2 4】

上記記載の方法を行うことで、導電膜を直接析出させることができないとされていた熱電半導体にも無電解メッキが可能となり、熱電半導体を使用した熱電素子の生産性が向上する。また、上記記載の方法により、熱電半導体に限らず無電解メッキが不可能とされていた金属であるカドミウム、タングステン、亜鉛、ヒ素、スズ、鉛、ビスマス、アンチモンなどにも無電解メッキが可能となる。

#### 【0 0 2 5】

また、図 2 で示した金属部材 2 と金属部材上の導電膜 3 と取り除き、これを再度無電解メッキ浴に浸漬させることにより、熱電半導体表面の全面に導電膜を設置することが可能である。

#### 【0 0 2 6】

#### 【実施例】

上記に記載した無電解メッキ方法を応用した熱電素子への無電解メッキ方法を図 3 ～図 9 を用いて説明する。図 3 は本発明の無電解メッキにおける被メッキ体である熱電素子の形状を示す断面図である。図 3 に記載するように p 型と n 型の熱電半導体 1 を交互に配置し、p 型と n 型の熱電半導体 1 の間には絶縁物である

エポキシ樹脂 4 を設けてあり、熱電半導体 1 間の絶縁を保っている。

【0027】

熱電半導体 1 としては、一般的に用いられるビスマス-テルル系、アンチモン-テルル系、ビスマス-テルル-アンチモン系、ビスマス-テルル-セレン系などを用いることができるが、鉛-ゲルマニウム系、シリコン-ゲルマニウム系などの熱電半導体 1 を用いてもよく、特に制限されるものではない。

【0028】

p 型、n 型の熱電半導体 1 を櫛歯状に加工したものを組み合わせ、p 型、n 型の熱電半導体 1 の隙間にエポキシ樹脂 4 を流し込み、熱処理によりエポキシ樹脂 4 を硬化させる。その後、不要な部分を研削により除去し、図 3 に示すような構造の熱電素子を得た。

【0029】

図 4 に示すように熱電素子の一方の面に金属部材 2 を真空蒸着法、スパッタリング法などで形成する。このとき形成する金属部材 2 は、無電解メッキ膜が析出可能な金属、つまり無電解メッキ液の析出反応が起こる金属であればよい。例えば無電解ニッケルメッキを行う場合であれば、パラジウム、白金、ニッケルなどの金属部材 2 を形成する。

【0030】

次に、金属部材 2 を形成した熱電素子が無電解メッキ液に浸漬する。その際、図 5 に示すように金属部材 2 上で析出反応が起こると同時に、その裏側の熱電半導体 1 面にも無電解メッキの析出反応が起こり、熱電半導体 1 にのみ直接導電膜 3 を形成することができる。

【0031】

金属部材 2 と金属部材 2 上に形成された導電膜 3 を図 6 に示すようにエッチングにより除去し、もう一度無電解メッキ液に熱電素子を浸漬することで、図 7 に示すように熱電素子の熱電半導体 1 が露出している部分にのみ選択的に導電膜 3 を得ることができる。エッチングを行う場合には、選択的に形成された導電膜 3 をレジストにより保護することで確実に不要な部分のみを除去できる。エッチング以外に金属部材 2 や導電膜 3 を除去する方法としては研削による方法で除去し



てもかまわない。

【 0 0 3 2 】

無電解メッキで形成する導電膜 3 はスズや銅などの熱電半導体 1 への拡散を防止する効果の高い、ニッケルであることが望ましいが、特に制限されるものではない。

【 0 0 3 3 】

各工程の間にアルカリ脱脂、超音波洗浄、流水洗浄などの洗浄工程をを行うことで導電膜 3 と熱電半導体 1 との密着力を向上させることができ、より効果的である。

【 0 0 3 4 】

各熱電半導体 1 上に導電膜 3 が形成された熱電素子を、図 8 に示すように導電接着剤または溶剤ペーストなどの接続材料 5 を用い、印刷法で p 型、n 型の熱電半導体 1 が直列に連結されるように塗布し、加熱処理により電気的接続を行う。

【 0 0 3 5 】

また、図 9 に示すように銅や金などからなる配線 6 を形成した基板 7 と熱電素子とをハンダや導電接着剤、異方性導電接着剤などの接続材料 5 を用いて電気的な接続を行ってもよい。

【 0 0 3 6 】

【発明の効果】

以上の説明で明らかなように、無電解メッキが行うことができない金属の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属部材を形成もしくは接触させ、金属部材を備える金属を無電解メッキ浴に浸漬することすることで、導電膜を直接析出させることができないとされていた金属にも直接無電解メッキが可能となる。

【 0 0 3 7 】

また、選択的に熱電半導体に導電膜を形成することが可能となるので、スズや銅などの熱電半導体中への拡散を防止する導電膜を熱電半導体上へ容易に形成することができ、熱電素子の生産性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例における無電解メッキ方法を示す断面図である。

【図 2】

本発明の実施例における無電解メッキ方法を示す断面図である。

【図 3】

本発明の実施例における熱電素子の構造を示す断面図である。

【図 4】

本発明の実施例における無電解メッキ方法を示す断面図である。

【図 5】

本発明の実施例における無電解メッキ方法を示す断面図である。

【図 6】

本発明の実施例における無電解メッキ方法を示す断面図である。

【図 7】

本発明の実施例における無電解メッキ方法を示す断面図である。

【図 8】

本発明の実施例における熱電素子の構造を示す断面図である。

【図 9】

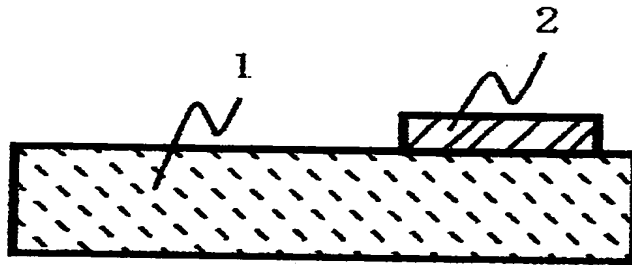
従来例における熱電素子の構造を示す断面図である。

【符号の説明】

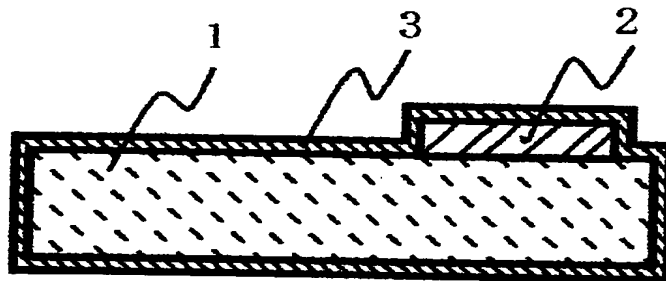
- 1 熱電半導体
- 2 金属部材
- 3 導電膜
- 4 エポキシ樹脂
- 5 接続材料
- 6 配線
- 7 基板

【書類名】 図面

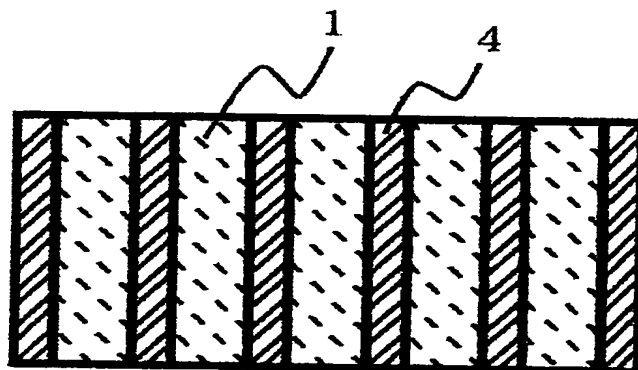
【図 1】



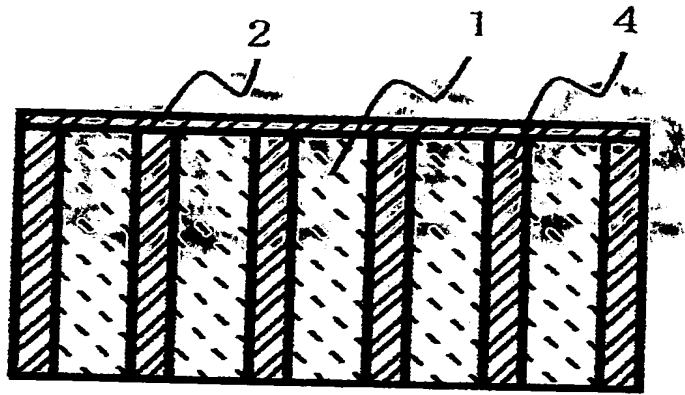
【図 2】



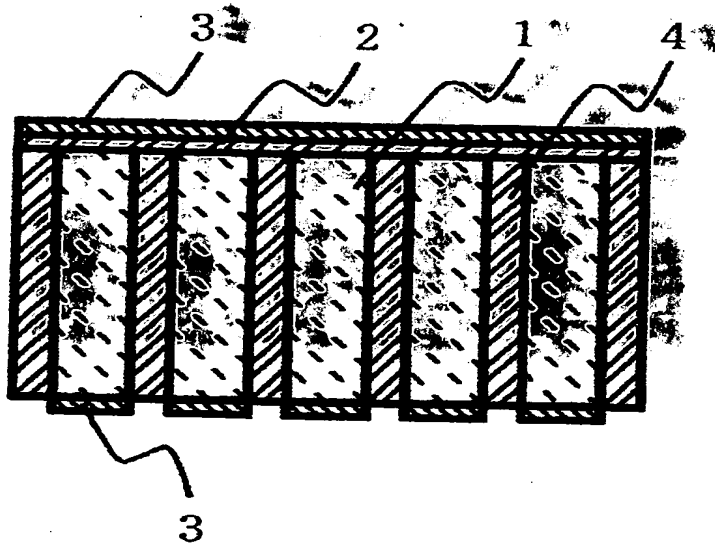
【図 3】



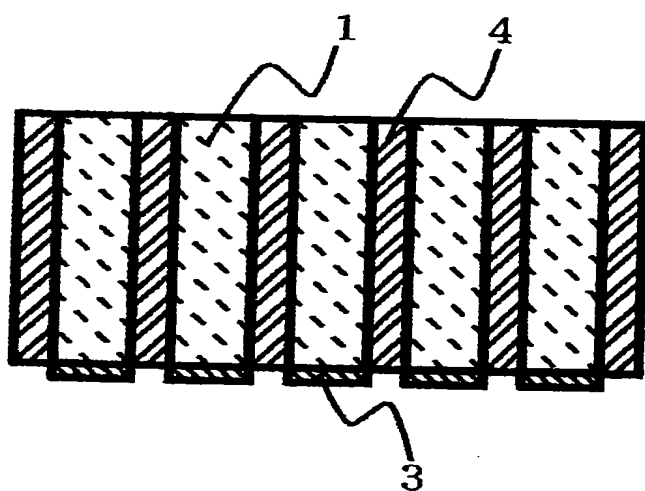
【図4】



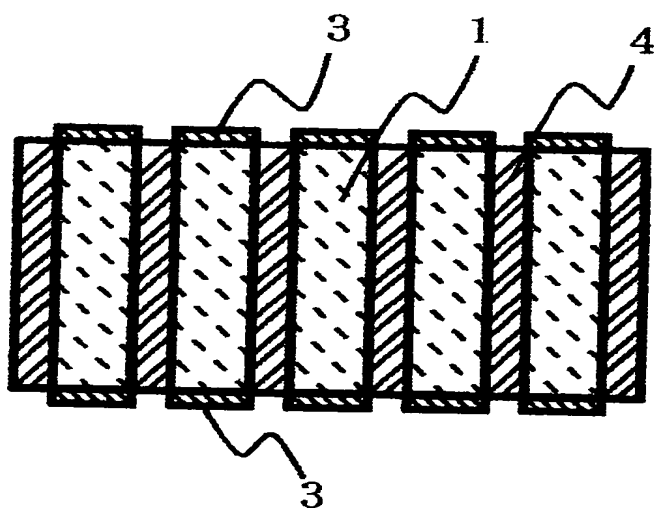
【図5】



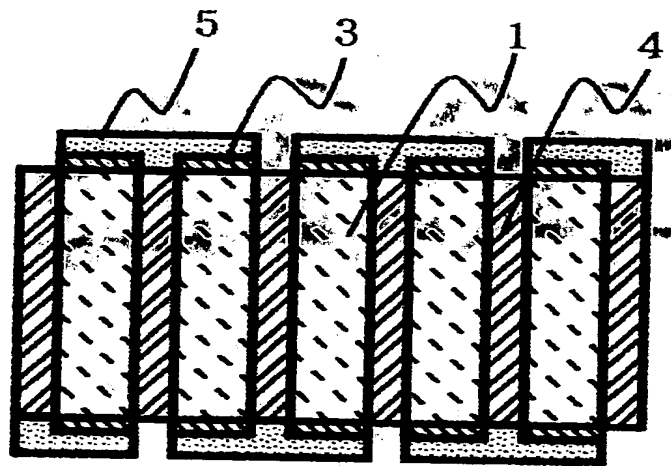
【図 6】



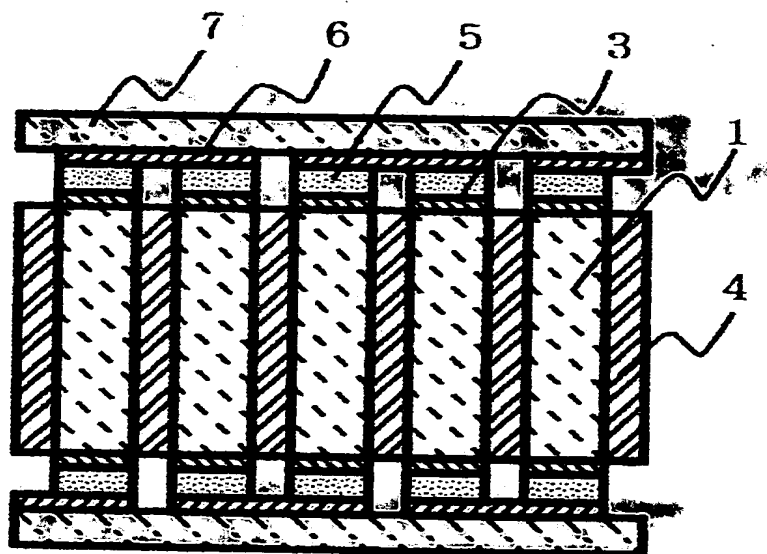
【図 7】



【図8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱電素子中の熱電半導体に選択的にメッキ膜を形成することは非常に困難であり、特に小型熱電素子を生産する上での大きな課題である。

【解決手段】 本発明の熱電半導体上への無電解メッキ方法では、熱電半導体の一部に無電解メッキ膜が析出可能な金属部材を形成、もしくは接触させた熱電半導体を無電解メッキ浴に浸漬することで、熱電半導体への選択的なメッキを可能としている。

【選択図】 図 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001960]

1. 変更年月日 1990年 8月23日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
氏 名 シチズン時計株式会社